TICN-BASE CERMET AND ITS MANUFACTURE

AT

Patent number:

JP2015139

Publication date:

1990-01-18

Inventor:

TATENO NORIAKI; others: 01

Applicant:

KYOCERA CORP

Classification:

- international:

C22C29/04; C22C1/05; C22C29/06

- european:

Application number:

JP19880244885 19880929

Priority number(s):

Abstract of JP2015139

PURPOSE:To obtain the title cermet having no pores and voids and having excellent heat resistance, wear resistance, toughness, etc., at the time of sintering a green compact of a cermet contg. large amounts of N, by introducing an N2 gas at specific pressure into a furnace in the process of specific rising temp. and progressing sintering while suppressing the decomposition of TiN. CONSTITUTION:A green compact having the compsn. contg. 50 to 80wt.% Ti by the conversion into carbide, nitride or carbon nitride and 10 to 40wt.% elements in the VI group and constituted of 70 to 90wt.% hard components having 0.4 to 0.6 atomic ratio expressed by (N/C+N) and 10 to 30% bonding phase is prepd. As the above material powder, TiC, TiN, TiCN, etc., are used, and, as the elements in the group, WC, Mo2, C, MoC, etc., are used. The above green compact is heated in a vacuum furnace of <=0.5Torr, to which an N2 gas under the pressure of 1 to 30Torr is introduced at the prescribed time. When the green compact reaches the maximum temp. for sintering, the N2 gaseous pressure is held to the previously set one, by which the objective TiCN- base cermet can be obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-15139

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)1月18日

C 22 C 29/04

1/05 29/06 8825-4K G 7619-4K

7619-4K 8825-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

TiCN基サーメツトおよびその製法

②特 願 昭63-244885

②出 願 昭63(1988) 9月29日

優先権主張

⑩昭63(1988)3月11日壬日本(JP)⑪特願 昭63-59051

@発 明 者

範昭

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究

所内

@発 明 者

小 西

野

裕 久

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究

所内

⑪出 願 人 京セラ株式会社

貄

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明細

1. 発明の名称

TiCN基サーメットおよびその製法

2.特許請求の範囲

- (2) 表面から1000μm までの表層部に内部より高 朝性、高硬度の改質部が存在する特許請求の範囲 第1 項記載のTiCN基サーメット。
- (3) fi を炭化物、窒化物あるいは炭窒化物換算で50万至80重量%、周期律要第 Via 族元素を炭化物換算で10万至40重量%の割合で含有するとともに(窒素/ 炭素+窒素)で衷わされる原子比か0.4

乃至0.6 の範囲にある硬質成分70万至90重量%と、鉄族金属から成る結合相成分10万至30重量%とから成る成形体を真空炉内に設置後、昇温し、鉄族金属による液相出現温度以上で1 乃至30forrの圧力の窒素ガスを導入し、焼結最高温度到達後、該窒素ガス圧力を先に設定した圧力以下に維持することを特徴とするTiCN基サーメットの製法。

(4) 窒素ガス導入前に1 気圧以下の不活性ガスを導入する特許請求の範囲第3 項記載のTiCN基サーメットの製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐摩耗性、朝性に優れた焼肌面が良好で且つ、ポア、ボイドのないTiCN基サーメットおよびその製法に関するもので、特に切削工具として有用なTiCN基サーメットの改良に関する。

(従来技術)

従来から、切削用焼結体としてはWC-Co を主成分とする超硬合金が主として用いられていたが、最近ではTiの炭化物、窒化物、炭窒化物を主成分

とするサーメット焼結体が用いられている。

このようなサーメット系焼結体としては、ficを主成分とし、鉄族金属を結合相とし、さらに周期律表第 VIa、VIa族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物を硬質相成分として加えたfic 基サーメット焼結体では耐熱性、強靱性に劣ることから、上記組成にさらに TiN 等の窒化物、炭窒化物を含有させることが提案された。これは、fin 自体が朝性に富むことにより、焼結体に制性を付与するとともに、熱伝導率が高いことにより、耐熱衝撃性、耐熱塑性変形性を向上させようとするものである。

一方、元来、サーメットは製法上表面に金属が 浸み出すとともにその直下に硬質な層が存在し、 切削性能上欠損を起こし易いという欠点を有して いる。

そこで、従来よりTiN を含有するTiC 基サーメットに対し、さらに各種の改良がなされている。 例えば特公昭59-14534号では液相出現温度以下

- 3 --

性に対する信頼性が低いという問題を有している。 (発明の目的)

本発明は上述した欠点を解消することを主たる目的とするものであり、具体的には窒素を多量に含む系においてポア、ポイドがなく、TiN の持つ特性を充分に発揮し、耐熱性、耐摩耗性、観性に優れ且つ、要面状態が良好なTiCN基サーメットを得ることを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記欠点に対し研究を重ねた結果、 褒素を多量に含むサーメットの成形体を焼成する に際し、特定圧力の窒素カスを炉内に特定の昇温 過程で導入することにより、TiN の分解を抑制し つつ、焼結を進行させることができ、それにより 前記目的が適成されることを知見した。

即ち、本発明は、Tiを炭化物、窒化物あるいは 炭窒化物換算で50乃至80重量%、周期律表第 Via 族元素を炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含 有するとともに(窒素/炭素+窒素)で表わされ る原子比が0.4 乃至0.6 の範囲にある硬質相成分 で窒素を炉内に導入し、焼結体表面に朝性に富む 軟化層を形成させることがまた、特公昭59-17176 号ではCO選元雰囲気で焼成することにより、特定 の硬度を有する硬質層を形成させることが、さら に、特公昭60-34618号によれば、焼成後の降温時 にCO雰囲気と成すことにより表面内部とも均一な 機械特性を有するサーメットを得ることが提案さ れている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし乍ら、前記先行技術によれば、硬度あるいは観性のいずれかについてのみ検討されるにとどまり、高硬度および高観性の双方を必要とする工具用材料としては切削性能の上で未だ不十分である。

また、TiN 等の窒化物を含有する系では、TiN 自体が鉄族金属との濡れ性が悪いことに起因し、焼結性が低下するという欠点を有するとともに、TiN 自体が高温域で分解し易いことから焼結体中にポア、ポイドが発生し易い等の欠点を有するがこの点についても充分検討されておらず、切削特

- 4 -

70乃至90重量%と、鉄族金属から成る結合相成分10乃至30重量%とからなる成形体を真空炉内に設置後、昇温し、鉄族金属による液相出現温度以上で1~30Torrの圧力の窒素ガスを導入し、焼結最高温度到達後、該窒素ガス圧力を先に設定した圧力以下に維持して焼成することにより、焼肌面の最大表面粗さが3.5 μ μ 以下である実質的にポア、ボイドのないTICN基サーメットが得られると同時に該サーメットの表層部には内部と比較して高硬度、高靱性の改質層が形成される。

以下、本発明を詳述する。

本発明のTiCN基サーメットは硬質相成分として、Tiを炭化物、窒化物あるいは炭窒化物換算で50乃至80重量%、特に55乃至65重量%とW, Mo等の周期律要第 VIa 族元素を炭化物換算で10乃至40重量%、特に15乃至30重量%とを含有する。

このような硬質相成分において、fiの量が50類 量%を下回ると耐摩耗性が低下し、80重量%を越 えると焼結性が低下し好ましくない。また、第 VI a 族元素は粒成長抑制、結合相との濡れ性を向上 させる効果を有するが、10重量%を下回ると上記効果が得られず、硬質相が粗大化し、硬度、強度が低下する。また、40重量%を越えるとの相等の不健全相が生じると共に焼結が困難となる。

また、硬質相成分としては上記の外、耐クレーク摩耗性向上を目的としてTa,Nb を、さらに耐塑性変形性向上を目的として2r,V,Hf 等を窒化物、炭化物、炭窒化物として5 乃至40重量%の割合で含むことも可能であるが、40重量%を越えると耐摩耗性劣化、ポア、ボイドの発生が署しく増加する傾向にあり好ましくない。

一方、結合相はFe.Co,Ni等の鉄族金属を主体として成るもので、一部、硬質相形成成分が含まれる場合もある。

焼結体全体として硬質相成分は70乃至90重量%、 結合相成分は5~30重量%の割合からなる。

本発明における大きな特徴は、硬質相成分中において(窒素/炭索+窒素)で表わされる原子比が0.4 乃至0.6 、特に0.4 ~0.5 の範囲に設定される点にある。即ち、この原子比が0.4 を下回る

- 7 -

度(荷重20 kg)に対し5 %以上、内部の観性(Kic) に対し5 %以上高い特性を有する。この改質層の存在によって、従来のサーメットと比較して切削工具としての耐摩耗性、耐欠損性を大きく向上させることが可能となった。

尚、通常、焼結体の表面部には金属のしみ出しが認められるが、このようなしみ出しは耐緊耗性を低下させる傾向にあるため、極力薄く設定する必要があり、特に5 μπ 以下に抑えることが望ましい。

本発明のTiCN基サーメットの製造方法によれば、組成としてTiを炭化物、変化物あるいは炭窒化物 換算で50乃至80重量%、周期律表第 VIa 族元素を 炭化物換算で10乃至40重量%の割合で含有すると ともに(窒素/炭素+窒素)で表わされる原子比 が0.4 乃至0.6 の範囲内にある硬質相成分70乃至 90重量%と、結合相10乃至30重量%とから成る成 形体を作成する。

具体的には原料粉末としてTiC,TiN,TiCN等を、 また第 Via 族系としてはNC,No_xC,NoC 等を、ある と朝性、耐摩耗性の向上が望めず、本発明の目的 が達成されず、0.6 を越えると焼結体中にポア、 ポイドが発生し、工具としての信頼性が低下する。

また、本発明のサーメットの他の特徴は窓素量が前述したように多量であるにもかかわらず、内部にポア、ポイドが実質的に存在せず、焼結体の焼肌面が非常になだらかでその最大裏面粗さが3.5 μm 以下である。ポア、ポイドの存在は超硬工具協会規格「超硬合金の有孔度分類標準」(CIS-006-1966)によれば4-1 以下のレベルである。

本発明のサーメットはこのような構成により、 窒素を多量に含むことによる朝性、耐摩耗性、耐 熱性の向上効果を長期に亘り維持することができ、 工具として長寿命化、高信頼性を図ることが可能 となる。しかも焼結後の焼結体に対し研摩工程等 を行うことなく、製品化することも可能となる。 さらに、本発明のサーメットは第1 図および第2 図に示すように表面から1000μm までの表層部に 内部より高硬度、高靱性の改質部が存在するとい う特徴を有する。具体的には内部のビッカース

- 8 -

いはこれらの複合炭化物、複合炭窒化物を用い、 上記の組成となるように調合した後、公知の成形 手段、例えばプレス成形、押出し成形、鋳込み成 形、射出成形、冷間静水圧成形等で成形する。

この時、前述したようにTa.Nb.2r,V.Hf 等の炭化物、窒化物、炭窒化物等を組合わせて用いることも当然可能である。なお、Ti系としてはTiC を用いると焼結性が低下し、部分的粒成長を起こす場合があるため、Ti(CN)あるいはTi(CN)とTiN との組合せがより好ましい。

得られた成形体は真空炉内に設定し、焼成に移される。

本発明によれば、0.5Torr 以下の真空炉内で加熱し、所定の時期に1 乃至30Torrの圧力の窒素がスを導入する。この窒素がスの導入によって成形体中に含まれるTiN 等の窒化物の熱分解を抑制し、熱分解に伴うポア、ポイドの発生を防止するものである。

本発明によれば、この窒素ガス導入時期が特に 重要である。通常昇温過程において鉄族金属の液 相出現温度付近で緻密化が始まる。本発明によれば、この液相出現温度以上、特に対理論密度比が初期の成形体よりも5 % 以上級密化した段階では、液相出現温度以上で成形体の表面には液相により表面に被膜が形成される。この被膜形成後に窒素がスを導入することにより、成形体中に存在する空隙に変素がスが残留し、結果的にポア、ポイドを形成するのを防止するためである。

しかし、窒素ガス導入の時期が対理論密度比90%を越えた付近では、実質上、窒化物の分解抑制効果は得られず、焼結体表面に荒れが生じ易くなるため、90%以下の密度の段階で導入することが望ましい。

窒素ガスは炉内の温度が最高焼結温度に達した 後は、該窒素ガスの圧力を先に設定した圧力に維 持するか、それ以下に維持する。好ましくは、再 び真空に戻すか、徐々に圧力降下させて焼成を統 ける。

これは、最高焼結温度到塗後にさらに圧力を上

- 1 1 -

が高くなる。それと同時に組織上、裏面付近の結晶が球状化すること、および第 VI a 族元素が多量に含まれることにより靱性が向上するものと考えられる。

本発明は切削用工具として用いられるあらゆる 形状のものに適用できるものであるが、その形状 の複雑化に伴い焼結時の収縮速度を制御すること が望ましい。

即ち、複雑形状の成形体には、その成形方法に もよるが、通常、成形体中で生密度のバラツキが 生じている。そのため、焼結中の成形体の収縮曲 線に差異があるため、扱終焼結体の表面に微細な ポアやクラックが生じる恐れがある。

このような現象を防止するためには、焼結時の 収縮速度を緩やかにすることが必要である。収縮 速度を緩やかにする方法としては、昇温速度を緩 かにする方法が考えられるが、この場合は窒化物 を多量に含む本発明の系では高温に凝される時間 が長くなるため、窒化物の分解が生じポア、ポイ ドが生成されてしまう。他の方法としては窒素の げると、焼結体表面部に粗粒で金属をほとんど含有しない、脆い窒化層が生成され、焼肌面の荒れを生じるとともに、表面部の朝性を著しく低下させてしまう。

なお、窒素ガス圧力を1 乃至30Torrに限定した 理由は1 Torr未満では窒化物に対する分解抑制効果が得られず、30Torrを超えると焼結性が低下するとともに遊離炭素が折出することもあり、焼結体の靱性が低下する。

このような製造方法によって、焼結体中のポア、 ボイドを実質的に皆無となすとともに表面状態を なめらかなものにすることができる。

上記の製造方法によれば、前述したように焼結体の表面層に高硬度、高韧性の改質部が形成されるという特異的性質をもつ。この理由は定かではないが、次のように考察される。

窒素ガス導入後、成形体内部と炉内雰囲気との間に圧力が生じている。 それにより、成形体装面付近の結合金属が内部に移動し、装面層付近は内部に対し、結合相量が減少することにより、硬度

- 1 2 -

導入を低温より行うことによって上記の窒化物分解を抑制することも可能であるが、この場合は前述した通り、窒素ガスが焼結体内部にトラップされ、ポア、ボイドが発生する。

本発明によれば、前述した時期に窒素ガスを導入するに際し、予め、He,Ar 等の不活性ガスを導入することによって焼結性を阻害することなく、 窒化物の分解を抑制し、収縮をなだらかに進行させることができる。

不活性ガスは、窒素ガス導入温度よりおよそ50~200 で低い温度で導入する。その圧力は、1 気圧以下であることが望ましい。

このような操作は特に3次元ブレーカ等に特に 有用である。

〔実施例1〕

原料粉末として平均粒径1~1.5 μm のTi (CN), TiN, TiC, WC, Mo₁O, NbC, NbN, VC, Ni, Co を用い、第1 妻の組成に調合後、振動ミルが粉砕を行い、バインダーを添加したものをTNGA332 チップ形状にプレス成形し、300 でで脱バインダー後、第1 妻

の仕様で焼成を行った。

また、同時に抗折試験用のサンプルも作成した。 得られた焼結体に対し、硬質相の炭素、窒素を 定量分析し、(N/C+N)原子比を求めた。また、焼 肌面に対し、最大表面粗さ(Rmax)を調べるととも に研取面におけるボイド・ポアの存在を超硬工具 協会規格「超硬合金の有孔度分類標準」(CIS-006 -1966)によって目視観察し、A-1 ~6 のランク付 を行った。

また、抗折試験用サンプルでJISR1601に従い、 3 点曲げ抗折強度を測定した。

さらに、焼結体内部のピッカース硬度Hv(荷重 20Kg)およびピッカース硬度用ダイヤモンド圧子 を用い、荷重20Kgで圧痕法により破壊靭性(Kic) を測定した。

なお、試料№1,2,6,8 については試料を約20° で研摩し、該研摩面に対し垂直方向でピッカース 硬度、破壊靭性を表面からの距離(即ち、深さ) を変えて測定した。結果は第1 図および第2 図に 示す。

各試料に対し、下記条件で耐摩耗試験、耐欠損 試験を行い、耐摩耗試験ではフランク摩耗量(mm) クレータ摩耗量(mm)を測定し、耐欠損試験では、 送りを0.2mm/rev より0.05mm/revずつ上げ欠損を 生じる送りを測定した。

①摩耗试験方法

SCM435(丸棒Hs-40) 被削材 切削速度 200m/min 切り込み 2 m m 送り 0.3mm/rev 切削時間 10min

TNGA 332 工具形状

②耐欠損試験

被削材 SCM435(丸棒Hs-40) 4ツ游入 切削速度 100m/min 切削時間 1 min 切り込み 2 mm 形状 TNGA332 送り 0.2mm/rev~

- 1 5 -

第 1 表

	! !	院校等の圧力の復回の個回	城田	徐々に改圧し 真空に戻す			i e		"	古古	第		英田	英田
	1	部では、日本のは、日本のは、日本のは、日本のは、日本のは、日本のは、日本のは、日本の	1500	1500	1550	1550	1500	1500	1550	1500	1500	(空焼成)	1500	1500
	1	New AE	10	0.7	30	10	30	20	20	20	200	文 年間)	10	10
	19	Nzガム場入時期	液相温度~最高 温度前		*	w .	æ	*	*				液相出現温度到 達前	最高温度到達後
		లు	L	9	_	1	9	4	7	9	7	9	7	9
		N.	8	9	14	11	9	10	7	9	8	9	8	9
		24	3	I	1	1	1	2	1	1	3	1	3	_
!	٤)	TaC (TaN)		TaC 12		TaN 10	TaC 12	TaC 10	TaN 15	TaC 12		TaC 12		TaC 12
	文(重量%)	N P C (N P N)	N b C 7		NPN 8						Nbc 7		Nbc 7	
	組成	NozC	6	10	S	10	10	7	∞	10	9	10	9	10
		J#	13	80	16	10	8	15	12	∞	13	80	13	8
		TiN (Tic)		Tin 8	, 10	. 3	8	TiC 12	Tin 29	æ ,		Tik 8		Tin 8
		Ti (CN)	53	20	46	55	50	40	22	50	53	50	53	50
		其	-	2	က	4	5	9 •	. 7	∞ •	6 +	•10	1 1	*12

- 17 -

第 2 表

	N/C + N	表面相さ Rmax (μm)	ポア ポイド レベル	抗折強度 (Kg/mm²)	Kic (MN/m³/E)		切削テスト				
試料						Hv (Kg/mm²)	摩耗	T1 - 17 34 8A AL 17			
番号							75ンク摩耗 (mm)	クレータ際耗(mm)	耐欠損試験結果		
1	0.45	2.0	A-1 以下	180	10.2	1600	0.20	20	0.60		
2	0.5	2.0	~	160	9.0	1650	0.15	16	0.55		
3	0.55	2.0	~	180	10.4	1560	0.22	18	0.60		
4	0.5	2.0	"	150	9.2	1670	0.12	10	0.50		
5	0.5	1.5	"	170	9.7	1640	0.14	12	0.55		
* 6	0.3	3.0	•	170	9.2	1580	0.42	40	0.35		
* 7	0.7	2.0	A - 3								
* 8	0.5	8.0	A-1 以下	150	8.8	1630	0.24	25	0.40		
* 9	0.45	2.0	A - 3								
*10	0.5	10.0	A-1 以下	150	8.5	1600	0.27	30	0.40		
+11	0.45	1.5	A - 3								
*12	0.5	7.0	A-1 以下	160	8.2	1570	0.29	35	0.45		

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

- 18-

第1 表および第2 衷の結果によれば、(N/C+N) 原子比が0.4 を下回るNa.6 の試料は、内部の硬度 (Hv) が低く、表面部には顕著な高硬度、高靱性の改質部は形成されず、切削テストにおいても、耐摩耗性、耐欠損性に劣るものであった。逆に(N/C+N) 比が0.6 を超えるNa.7 の試料では、焼結体内部にポア、ボイドが多くみられ、ほとんど信頼性に欠けるものであった。

......

また、N₂ガス導入後、圧力を増加させたN₂8の 試料では裏面窒化層が形成され、焼結体表面に荒 れが生じ、切削テストの結果も十分な特性を有し ていない。しかも表面部の K_{1.c}は大きく低下する 傾向にあった。

導入する窒素圧力が30Torrを超えるNa.9 では、 焼結体内部にポアが生じ、信頼性に欠ける。

窒素を導入しない № 10では、表面の窒化物の分解によるとみられる荒れがひどく、切削テストにおいても良好な結果は得られなかった。

窒素ガスの導入を液相出現温度前で行ったMol1 の試料は窒素ガスが焼結体内部にトラップされ、

ポア、ポイドが多数見られた。また、窒素ガスの 導入が最高焼結温度後では表面荒れが生じた。

このような比較例に対し、本発明の試料はいずれも表面粗さ (Rmax) $3.5~\mu$ m 以下、ボア、ボイドがA-1 以下で優れた焼結性を示した。しかも特性上も高い靱性、硬度を示した。なお、これらにはいずれも表面から $10~\mu$ m 間に内部(表面からほぼ0.1mm)の硬度に対し、 $5~\chi$ 以上、靱性値に対し、 $5~\chi$ 以上の高硬度高靱性な部分が形成されていた。

また、本発明の試料は切削テストにおいてフランク摩耗2.2(mm)以下、クレータ摩耗20(mm)以下、欠損試験で送り0.50mm/revまで欠損が生じないもので切削工具用として優れたサーメットであることが認識された。

(実施例2)

組成がTiCo.sNo.s 50 重量%、TiN 8 重量%、WC 8重量%、MozC 10 重量%、TaC 12重量%、Ni 6 重量%、Co 6重量%の混合粉末を用い、実施例1 と同様に調合し、3 次元プレーカであるCNMG43.2IIS 形状にプレス成形し、第3 実に示す焼成条件

で焼成を行い、焼結体表面のポアの存在およびクラックの存在を観察した。 (以下余白)

- 2 1 -

第 3 表

	Nzガス導入	Nzガス圧	焼成最高	不活性ガス	不活性ガス	表面状態	
	温度 (で)	(Torr)	温度 (で)	導入温度 (で)	圧力(Torr)	ボーア	ポイド
1	1350	10	1500	1300	Не 50	無	無
2	1400	10	1500	1350	He 50	"	"
3	1400	10	1550	1300	Ar 400	"	"
4	1300	10	1550			有	*
5	1300	10	1500	1400	Ar 50	有	有

. 第1 図は実施例 No.1, 2, 6, 8 の試料における表面

同じく朝性との関係を示した図である。

からの距離と硬度との関係を示した図、第2 図は

特許出願人、京セラ株式会社

この結果によれば、複雑形状品であるCNMG432RS品では不活性ガスを何ら導入しない場合は表面のポアはA-1以下のレベルではあるが、ポアの存在が認められ、一部にはクラックが認められた。

これに対し、不活性ガス導入によってこれらのポア、クラックはほぼ皆無とすることができた。 しかしながら不活性ガス導入時期がNェガス導入温 度以上ではほとんど効果がなかった。

(発明の効果)

以上、詳述した通り、本発明によれば、窒素を多量に含む系であるにかかわらず、ポア、ポイドの発生を充分に抑制し、窒素含有により靱性、耐摩耗性、耐熱性の効果を充分に発揮することが可能となり、工具としての長期的信頼性を得ることができる。

しかも、焼結体の焼肌面が良好であることから、 焼結体に対し、表面研摩等を行うことなしに、製 品化できるとともにコストの低減等を図ることが できる。

4. 図面の簡単な説明

- 23 -

- 2 4 -



